

PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



031431 U.S. PTO
10/758281



<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : H01M 8/04</p>	<p>A2</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/16139</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. April 1999 (01.04.99)</p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE98/02839</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 17. September 1998 (17.09.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 41 331.5 19. September 1997 (19.09.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH [DE/DE]; Wilhelm-Johnen-Strasse, D-52425 Jülich (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MENZER, Reinhard [DE/DE]; Siemensstrasse 35, D-52428 Jülich (DE). HÖHLEIN, Bernd [DE/DE]; Korbweg 4, D-52441 Linnich (DE). PEINECKE, Volker [DE/DE]; Plochinger Strasse 28, D-73730 Esslingen (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH; Personal und Recht - Patent (PR-PT), D-52425 Jülich (DE).</p> </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE98/02839</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 17. September 1998 (17.09.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 41 331.5 19. September 1997 (19.09.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH [DE/DE]; Wilhelm-Johnen-Strasse, D-52425 Jülich (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MENZER, Reinhard [DE/DE]; Siemensstrasse 35, D-52428 Jülich (DE). HÖHLEIN, Bernd [DE/DE]; Korbweg 4, D-52441 Linnich (DE). PEINECKE, Volker [DE/DE]; Plochinger Strasse 28, D-73730 Esslingen (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH; Personal und Recht - Patent (PR-PT), D-52425 Jülich (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE98/02839</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 17. September 1998 (17.09.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 41 331.5 19. September 1997 (19.09.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH [DE/DE]; Wilhelm-Johnen-Strasse, D-52425 Jülich (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MENZER, Reinhard [DE/DE]; Siemensstrasse 35, D-52428 Jülich (DE). HÖHLEIN, Bernd [DE/DE]; Korbweg 4, D-52441 Linnich (DE). PEINECKE, Volker [DE/DE]; Plochinger Strasse 28, D-73730 Esslingen (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH; Personal und Recht - Patent (PR-PT), D-52425 Jülich (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i></p>			
<p>(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR COOLING FUEL CELLS</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM KÜHLEN BEI BRENNSTOFFZELLEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a device with a fuel cell and cooling means in addition to a cooling method in order to operate such a device. The fuel cell is cooled by converting a liquid into a gas. The heat which is to be dissipated is therefore supplied to a liquid which is thus converted into a gas. The liquid is heated to a boiling temperature before entering the fuel cell. The boiling temperature is lower than the operating temperature of the fuel cell. As a result, a homogeneous temperature distribution in the fuel cell is achieved.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Vorrichtung mit einer Brennstoffzelle und Kühlmitteln sowie ein Kühlverfahren zum Betrieb einer solchen Vorrichtung. Die Brennstoffzelle wird durch Überführung einer Flüssigkeit in ein Gas gekühlt. Die abzuführende Wärme wird also einer Flüssigkeit zugeführt, die dadurch in ein Gas umgewandelt wird. Die Flüssigkeit ist vor Eintritt in die Brennstoffzelle auf Siedetemperatur erhitzt worden. Die Siedetemperatur ist niedriger als die Betriebstemperatur der Brennstoffzelle. Eine homogene Temperaturverteilung in der Brennstoffzelle wird so erreicht.</p>				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

B e s c h r e i b u n g

Verfahren und Vorrichtung zum Kühlen bei Brennstoffzellen

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung mit einer Brennstoffzelle und Kühlmitteln sowie ein Kühlverfahren zum Betrieb einer solchen Vorrichtung.

5 Eine Brennstoffzelle weist eine Kathode, einen Elektrolyten sowie eine Anode auf. Der Kathode wird ein Oxidationsmittel, z. B. Luft und der Anode wird ein Brennstoff, z. B. Wasserstoff zugeführt. Kathode und Anode einer Brennstoffzelle weisen in der Regel eine durchgehende Porosität auf, damit die beiden Betriebsmittel
10 Brennstoff und Oxidationsmittel dem Elektrolyten zugeführt und das Produktwasser abgeführt werden können.

Es gibt Brennstoffzellen, bei denen protonenleitende Membranen als Elektrolyt eingesetzt und die bei Temperaturen von 80 °C betrieben werden. An der Anode einer
15 solchen Brennstoffzelle bilden sich in Anwesenheit des Brennstoffs mittels eines Katalysators Protonen. Die Protonen passieren den Elektrolyten und verbinden sich auf der Kathodenseite mit dem vom Oxidationsmittel stammenden Sauerstoff zu Wasser. Elektronen werden dabei
20 freigesetzt und elektrische Energie erzeugt.

Eine Membran einer Brennstoffzelle muß durchgängig befeuchtet sein, um eine hohe Protonenleitfähigkeit und damit eine hohe Leistungsdichte zu ermöglichen. Mit
25 fortschreitendem Austrocknen sinkt die Protonenleitfähigkeit. Trocknet die Membran aus, so schrumpft sie zugleich. Die Permeabilität für Permanentgase nimmt zu,

und es treten mechanische Spannungen auf. Beides trägt zu einem möglichen Versagen der Brennstoffzelle bei.

5 Es ist bekannt, zur Vermeidung einer Austrocknung Wasserstoff zunächst durch Wasser perlen zu lassen und anschließend der Brennstoffzelle zuzuführen. Nachteilhaft treten dabei Druckverluste und folglich Leistungsverluste auf. Ferner erfordert die Durchführung des Verfahrens einen hohen apparativen Aufwand.

10 Es ist bekannt, Methanol als Brennstoff einzusetzen. Methanol wird dann z. B. außerhalb der Brennstoffzelle in einem geeigneten Reaktor - der im folgenden Reformierungsreaktor genannt wird - reformiert und so in ein wasserstoffreiches Synthesegas überführt. Um die Reformierung mit einem optimalen Wirkungsgrad durchzuführen, 15 wird eine solche externe Reformierung bei erhöhten Temperaturen von ca. 300°C durchgeführt. Im Anschluß an die externe Reformierung wird das wasserstoffreiche Synthesegas gereinigt, indem es z.B. durch eine geeignete Membran geleitet wird. Dabei wird der Wasserstoff 20 von Verunreinigungen getrennt. Vor Eintritt in die Brennstoffzelle wird der Wasserstoff auf die vergleichsweise niedrige Betriebstemperatur der Brennstoffzelle gekühlt.

25 Die Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser heizt eine Brennstoffzelle auf. Daher muß diese gleichfalls gekühlt werden.

Es ist aus der Druckschrift DE 196 41 143 A1 sowie aus der Druckschrift DE 196 36 908 A1 bekannt, mit Hilfe 30 von Wasser eine Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle zu kühlen und so zu gleich die Polymerelektrolytmembran zu befeuchten. Das flüssige Wasser verdampft in der Brennstoffzelle und bewirkt durch die Phasenumwandlung eine effiziente Kühlung der Zelle.

Aus der Druckschrift EP 0 415 330 A2 ist bekannt, Brennstoff zusammen mit Wasser in einem Quenchkühler zu kühlen und das Gemisch einer Brennstoffzelle zuzuführen. Durch Verdampfen des Wassers in einem Bereich nahe einer Brennstoffzelle wird diese gekühlt. Das Brennstoff-Wasserstoff-Gemisch wird einem Reformierungsreaktor zugeführt.

Strömt ein flüssiges oder gasförmiges Kühlmittel in einer Brennstoffzelle, so erwärmt es sich zunehmend. Je wärmer das Kühlmittel wird, desto schwächer wird seine Kühlleistung. Eine Brennstoffzelle in der vorgenannten Weise zu kühlen, führt demnach zu Temperaturgradienten in der Brennstoffzelle. Temperaturgradienten innerhalb einer Brennstoffzelle bedeuten, daß diese lokal nicht mit der optimalen Betriebstemperatur und folglich nicht mit dem optimalen Wirkungsgrad betrieben wird.

Wird die Brennstoffzelle lokal überhitzt, so droht eine lokale Austrocknung der Membran.

Mit fortschreitendem Austrocknen sinkt die Protonenleitfähigkeit und der elektrochemische Wirkungsgrad. Als Folge davon steigt in diesem Bereich die Wärmezeugung und verstärkt den Austrocknungsvorgang.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens zur Kühlung, das einen leistungsfähigeren Betrieb einer Brennstoffzelle ermöglicht. Aufgabe der Erfindung ist ferner die Schaffung einer zugehörigen Vorrichtung.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Hauptanspruchs gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich aus den rückbezogenen Ansprüchen.

Anspruchsgemäß wird die Brennstoffzelle durch Überführung einer Flüssigkeit in ein Gas gekühlt. Die abzuführende Wärme wird also einer Flüssigkeit zugeführt, die dadurch in ein Gas umgewandelt wird.

- 5 Die Siedetemperatur der Flüssigkeit liegt unterhalb der Betriebstemperatur der Brennstoffzelle. Die Flüssigkeit nimmt überschüssige Wärme der Brennstoffzelle auf, ohne sich dabei auf Temperaturen oberhalb der Betriebstemperatur zu erwärmen. Eine Überhitzung und ein
10 damit verbundenes Austrocknen der Membran wird so verhindert.

- Es wird mit einer siedenden Flüssigkeit gekühlt. Hierunter ist zu verstehen, daß die Flüssigkeit sich bereits beim Eintritt in die Brennstoffzelle auf Siedetemperatur befindet. Statt sich in der Brennstoffzelle
15 zunächst aufzuheizen, wird die siedende Flüssigkeit in einen Dampf überführt. Folglich entstehen in der Brennstoffzelle keine Temperaturgradienten aufgrund einer unterschiedlich temperierten (Kühl-)Flüssigkeit oder
20 Kühlluft. Die Temperatur bleibt so im Vergleich zum eingangs genannten Stand der Technik über die gesamte Zelle konstant. Die Brennstoffzelle kann folglich gleichmäßig bei einer optimalen Betriebstemperatur betrieben werden.

- 25 Als geeignete Flüssigkeiten können alle Flüssigkeiten angesehen werden, die im vorgesehenen Temperaturbereich sieden können. Dies kann bei Umgebungsdruck (Normaldruck) aber auch im Über- oder Unterdruckbereich der Fall sein.

Beispielhaft seien folgende Flüssigkeiten nebst zugehörigen Betriebstemperaturen genannt:

Flüssigkeit	Siedetemperatur/°C	Druck/bar	mögl. Betriebstemperatur der Zelle/°C
Wasser	70	0,31	80
Wasser	80	0,47	90
Wasser	90	0,70	100
Methanol	70	1,21	80
Methanol	80	1,78	90
Methanol	90	2,55	100
Ethanol	70	0,80	80
Ethanol	80	1,08	90
Ethanol	90	1,58	100

5 Gemische von Flüssigkeiten, die im entsprechenden Temperaturbereich sieden, können ebenfalls eingesetzt werden.

10 In einer Ausgestaltung des Verfahrens wird der Brennstoff zunächst durch eine externe Reformierung auf z. B. ca. 300 °C erwärmt. Der erwärmte Brennstoff wird anschließend durch Verdampfen von Wasser gekühlt. Als Mittel, mit dem ein Betriebsgas durch Verdampfen einer Flüssigkeit gekühlt wird, kann ein Quenchkühler vorgesehen werden.

15 Die bei einer solchen Kühlung auftretenden Druckverluste sind relativ gering. Wird ein extern reformierter Brennstoff vor der Zuführung zur Brennstoffzelle durch Verdampfen von Wasser in einem Quenchkühler gekühlt, so wird der Brennstoff zugleich befeuchtet. So wird nicht

nur der Wirkungsgrad bei der Stromerzeugung erhöht, sondern es entfällt ein zusätzlicher apparativer Aufwand für das Befeuchten des Brennstoffes.

5 Bei einem weiteren Beispiel wird das Oxidationsmittel zunächst komprimiert und dabei erwärmt. Durch das Komprimieren des Oxidationsmittels, üblicherweise Luft, entstehen in der Brennstoffzelle auf der Kathodenseite erhöhte Drücke. Ein erhöhter, auf der Kathodenseite herrschender Druck ist erwünscht, da hierdurch der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle gesteigert wird. Durch
10 einen höheren Kathodendruck wird in der Brennstoffzelle entstehendes Produktwasser aus dem Kathodenraum in die Membran zurückgedrängt. So wird die Membran vorteilhaft befeuchtet.

15 Auch für die Abtrennung des in der Brennstoffzelle durch die Zellenreaktion produzierten Wassers ist ein erhöhter Druck vorteilhaft (häufig sogar notwendig), um die für das Gesamtsystem notwendige Wassermenge ab scheiden zu können.

20 Wird das im Zuge der Verdichtung erwärmte Oxidationsmittel anschließend in einem Quenchkühler durch Verdampfen von Wasser gekühlt, so wird es zugleich vorteilhaft befeuchtet, ohne große Druckverluste hinnehmen zu müssen. Einer Austrocknung der Membran wird folglich
25 weiter entgegengewirkt. Die Leistungsfähigkeit einer Brennstoffzelle bleibt erhalten.

In einer vorteilhaften Ausführungsform wird in der Brennstoffzelle produziertes Wasser dem oder den Quenchkühlern zugeführt. Eine externe Wasserzufuhr kann
30 entsprechend eingespart werden.

• Eine Quenchkühlung hat zur Folge, daß ein Gas optimal befeuchtet werden kann. Die zur Verdampfung benötigte Wärme wird dem zugeführten heißen, trockenen Gas ent-

nommen. Das Gas wird dadurch gekühlt und gleichzeitig durch das verdampfte Wasser befeuchtet. Wenn die Temperatur des befeuchteten Gases so weit abgesenkt ist, daß eben kein zusätzliches Wasser mehr verdampft werden
5 kann, so liegt eine optimale Befeuchtung des Gases vor.

Die Gastemperatur des befeuchteten Gases ist dann gleich einer Wassertemperatur, der ein Wasserdampfdruck zugeordnet ist, die dem Wasserdampfpartialdruck des befeuchteten Gases bei dieser Temperatur entspricht. Ein
10 überschüssiger, kleiner Wasseranteil senkt die Temperatur des Gasgemisches nur geringfügig.

Bei dem vorgesehenen Arbeitsdruck (von z. B. 1,7 bar) auf der Anodenseite der Zelle und ausgehend von 300°C heißem Wasserstoff hinter der Reinigungsstufe, führt
15 diese Form der Befeuchtung zu einer Temperatur, die in der Nähe der Arbeitstemperatur der Zelle liegt, bzw. geringfügig darunter.

Gastemperatur und Befeuchtungsgrad (relative Feuchte = 100%) sind dann derart, daß weder eine Kondensation
20 durch die vorgesehene Kühlung und damit eine Transportbehinderung in der porösen Katalysatorschicht, noch eine Austrocknung der Membran geschehen kann.

Auf der Kathodenseite (betrieben bei erhöhtem Druck von z. B. 2 bar) wird die durch die Verdichtung auf ca.
25 100°C erwärmte Luft bei gleichzeitiger Befeuchtung von relativ 100% auf eine Temperatur im Bereich von 50°C gekühlt.

Dadurch kann das an der Kathode bei der Reaktion erzeugte Wasser unter Erwärmung durch Zellenabwärme aufgenommen werden. Wasser in flüssiger Form liegt auf
30 diese Weise nur unmittelbar auf der Membran, d.h. im Bereich der Kathodenreaktion, vor. Eine Transportbehin-

derung in der porösen Katalysatorschicht wird gering gehalten.

An der Kathode wird bei der Reaktion $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \Rightarrow H_2O$ ausschließlich Sauerstoff und Wasserstoff umgesetzt.

5 Wird die zugeführte Luftmenge so gewählt, daß das Verhältnis von H_2 zu O_2 gleich $\frac{1}{2}$ ist, so ist die Luftzahl (Lambda) = 1. Allgemein ist die Luftzahl Lambda eine Stöchiometriezahl, die ein Maß für den Oxidationsmittelüberschuß an der Kathode darstellt. Lambda - Werte
10 größer als "1" wirken sich positiv auf die ablaufende Kathodenreaktion aus. Die Stromausbeute erhöht sich zunächst mit größer werdenden Lambda-Werten.

Nachteilig steigt mit steigendem Lambda - Wert die zu verdichtende Luftmenge und damit die zu leistende Verdichtungsarbeit. Entsprechend verschlechtert sich der
15 Wirkungsgrad der Vorrichtung.

Nachteilig haben große Lambda-Werte ferner zur Folge, daß sich die Abluftmenge erhöht, ohne daß gleichzeitig die Wassermenge im gleichen Verhältnis erhöht wird. Der
20 Wasserdampfpartialdruck sinkt und damit die Kondensierbarkeit des Wassers. Es wird schließlich nicht mehr die für das Gesamtsystem notwendigen Wassermenge vom System produziert.

Lambda-Werte von 1,5 bis 2,5 haben sich für den Betrieb
25 der Vorrichtung aus vorgenannten Gründen als vorteilhaft herausgestellt.

Im folgenden wird die Erfindung anhand der Figuren 1 und 2 näher erläutert.

30 Figur 1 zeigt ein Fließbild einer anspruchsgemäßen Vorrichtung mit folgenden Bedeutungen: Dreiecke = Bilanzorte (BO) gemäß den Angaben aus den nachfolgenden Ta-

- 5 bellen; P: Pumpe, E: Erhitzer, R1: Reformer, MF1: Membranfilter, K1: katalytischer Brenner/ katalytische Konvertierung (z. B bekannt aus der Dissertation „Erik Riedel, D82 RWTH Aachen, Deutschland“ sowie aus „ISSN 0944-2952 Berichte des Forschungszentrums Jülich 3240“), B: Befeuchter/Quenchkühler, T: (Entspannungs-) Turbine, G: Gebläse/Verdichter, HE: Kühler/ Kondensatabscheider.

BO Gas/n	1	2	3	4	5	6
CH ₃ OH	1080,5	-	1000	27,8	-	27,8
H ₂ O	<0,2	1300	1300	404,4	-	404,4
H ₂	-	-	-	2839,9	2417,2	422,6
CO	-	-	-	76,5	-	76,5
CO ₂	<0,2	<0,2	<0,2	895,6	-	895,6
O ₂	<0,2	<0,2	<0,2	-	-	-
N ₂	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	-	<0,2
Ar	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	-	<0,2
Σn	1081	1300	2300,1	4244,4	2417,2	1827,1
g/ °C	25	25	250	250	300	300
p/bar	1,0	1,0	20,1	20,0	1,7	20,0

BO Gas/n	7	8	9	10	11	12
CH ₃ OH	-	-	-	-	-	108,3
H ₂ O	376,1	316,6	1121,3	3914,9	688,7	451,9
H ₂	2417,2	-	-	-	-	422,6
CO	-	-	-	-	-	76,5
CO ₂	-	5,2	5,2	5,2	5,2	896,4
O ₂	<0,2	3021,6	3021,6	1812,9	1812,9	453,3
N ₂	<0,2	11719,0	11719,0	11719,0	11718,9	1758,2
Ar	-	135,1	135,1	135,1	135,1	20,3
Σn	2793,4	15202,7	16002,3	17665,6	14610,7	4187,5
g/ °C	63	25	53	80	45	53
p/bar	1,7	1,0	2,0	2,0	2,0	1,0

BO Gas/n	14	15
CH ₃ OH _(n.)	35000	28484

CH ₃ OH _(dampf.)	-	6516
9/ °C	67,9	67,9
p/bar	1,21	1,1

Die ersten zwei Tabellen verdeutlichen die Gasströme im System (BO = Bilanzorte gemäß Figur 1 (Fließbild "PEFC-System")). Die dritte Tabelle verdeutlicht die Gasströme im Kühlkreislauf (BO = Bilanzorte gemäß Fließbild "PEFC-System", Kühlarbeit: 227,2 kJ/mol Methanol (Kraftstoff) an Bilanzort (BO) 3)

Figur 2 zeigt einen Quenchkühler mit einem unter erhöhtem Druck betriebenen Behälter A, in den heißes, trockenes Gas B einströmt. Außerdem wird Wasser C unter erhöhtem Druck in den Behälter hineingeführt und mit einer Düse versprüht. Die dabei entstehenden Wassertröpfchen sind klein, so daß sie schnell verdampfen können.

Die zur Verdampfung benötigte Wärme wird dem heißen, trockenen Gas entnommen. Das Gas wird dadurch gekühlt und gleichzeitig durch das verdampfte Wasser befeuchtet. Wenn die Temperatur des abströmenden, befeuchteten und gekühlten Gas so weit abgesenkt ist, daß eben kein zusätzliches Wasser mehr verdampft werden kann, ist ein optimaler Befeuchtungsgrad des Gases erreicht. Das befeuchtete, gekühlte Gas entweicht durch den Auslaß D

Eine kleine Menge an überschüssigem Wasser senkt die Temperatur des Gasgemisches nur geringfügig und entweicht durch den Auslaß E.

Die in den Quenchkühler eingeleitete Wassermenge wird durch eine Dosiereinrichtung den Anforderungen bezüglich Menge, Temperatur und Druck des trockenen, heißen, zu kühlenden und zu befeuchtenden Gases angepaßt. Der Quenchkühler kann Mittel enthalten, die nicht verdampft Wasser zurückhalten. Überschüssiges Wasser wird ab-

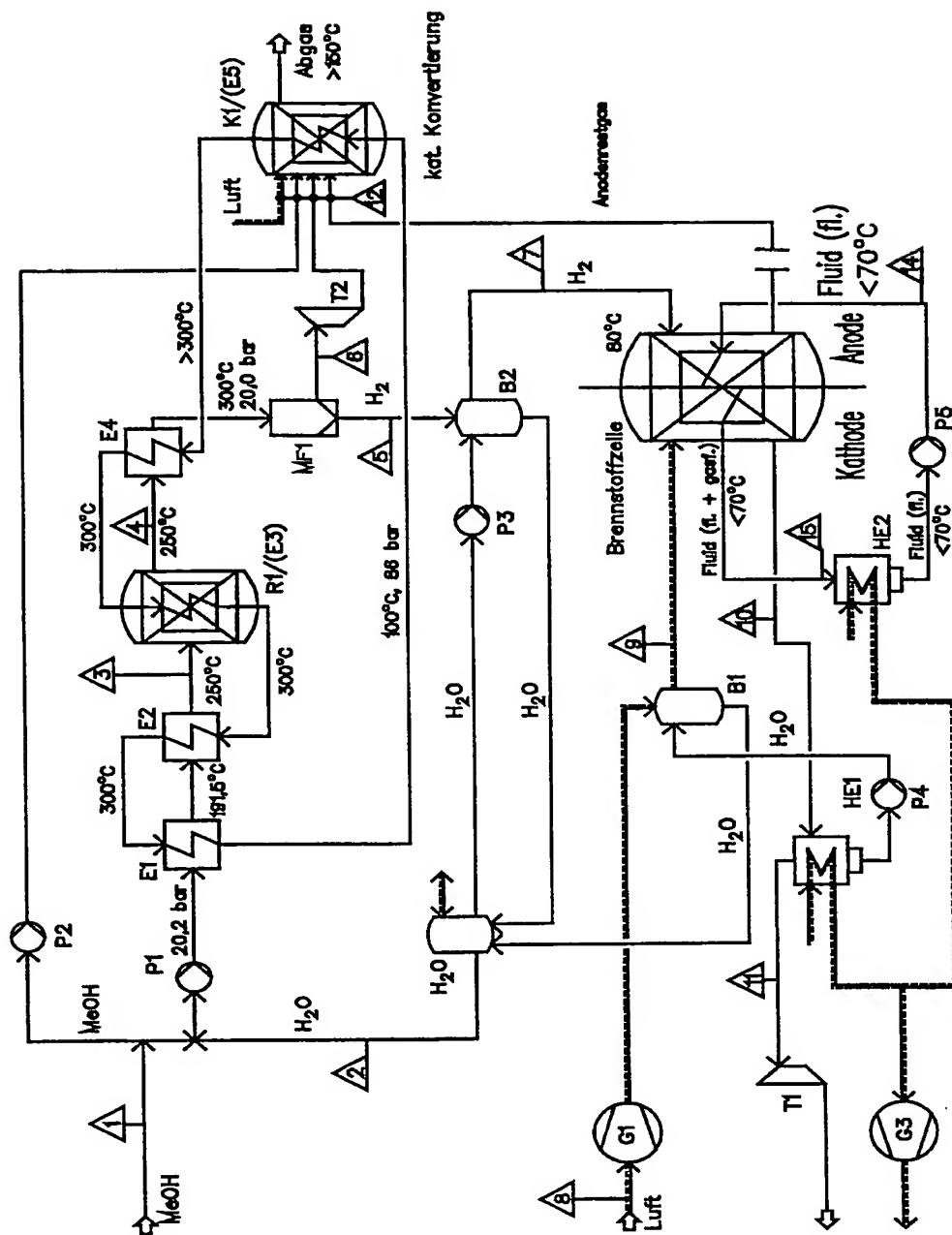
geleitet und kann nach einer Druckerhöhung mittels einer geeigneten Pumpe wieder in den Quenchkühler eingespeist werden.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Kühlen einer Brennstoffzelle, indem diese durch Überführen einer Flüssigkeit in ein Gas gekühlt wird, wobei die Flüssigkeit vor Eintritt in die Brennstoffzelle auf Siedetemperatur gebracht wird und die Siedetemperatur geringer als die Betriebstemperatur der Brennstoffzelle ist.
5
2. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch, bei dem ein Brennstoff reformiert, der reformierte Brennstoff in einem Quenchkühler durch Verdampfen von Wasser gekühlt und der im Quenchkühler gekühlte Brennstoff der Brennstoffzelle zugeführt wird.
10
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem ein Oxidationsmittel komprimiert, das komprimierte Oxidationsmittel in einem Quenchkühler durch Verdampfen von Wasser gekühlt und das im Quenchkühler gekühlte Oxidationsmittel der Brennstoffzelle zugeführt wird.
15
20
4. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, bei dem in der Brennstoffzelle entstehendes Wasser zumindest einem der Quenchkühler zugeführt wird.
25
5. Vorrichtung mit einer Brennstoffzelle, die Mittel zum Aufheizen einer Kühlflüssigkeit auf Siedetemperatur und zur Zuleitung der aufgeheizten Kühlflüssigkeit in die Brennstoffzelle umfaßt.
30

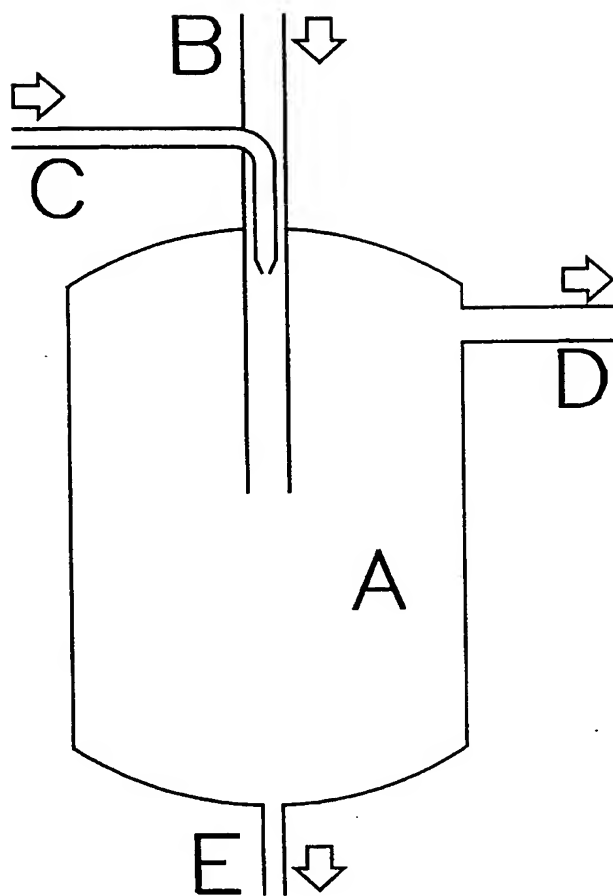
- 5 6. Vorrichtung nach vorhergehendem Vorrichtungsanspruch mit einem Quenchkühler und einer Zuleitung vom Quenchkühler zur Brennstoffzelle, so daß Brennstoff oder Oxidationsmittel vom Quenchkühler über die Zuleitung zur Brennstoffzelle gelangen kann.
- 10 7. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Vorrichtungsansprüche mit einem externen Reformierungsreaktor und einer Zuleitung vom Reaktor zum Quenchkühler, so daß Brennstoff vom Reaktor zum Quenchkühler gelangen kann.
- 15 8. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Vorrichtungsansprüche, mit einer Verbindung zwischen der Brennstoffzelle und einem Quenchkühler, mittels der in der Brennstoffzelle entstehendes Produktwasser dem Quenchkühler zugeleitet werden kann.

1/2



Figur 1

2/2



Figur 2.

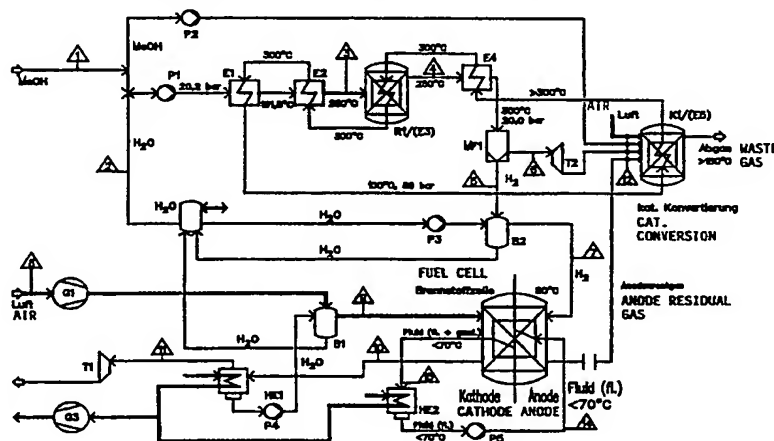
PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation 6 : H01M 8/04, 8/06	A3	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/16139 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. April 1999 (01.04.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE98/02839 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. September 1998 (17.09.98) (30) Prioritätsdaten: 197 41 331.5 19. September 1997 (19.09.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH [DE/DE]; Wilhelm-Johnen-Strasse, D-52425 Jülich (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MENZER, Reinhard [DE/DE]; Siemensstrasse 35, D-52428 Jülich (DE). HÖHLEIN, Bernd [DE/DE]; Korbweg 4, D-52441 Linnich (DE). PEINECKE, Volker [DE/DE]; Plochinger Strasse 28, D-73730 Esslingen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH; Personal und Recht - Patent (PR-PT), D-52425 Jülich (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 1. July 1999 (01.07.99)	

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR COOLING FUEL CELLS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM KÜHLEN BEI BRENNSTOFFZELLEN



(57) Abstract

The invention relates to a device with a fuel cell and cooling means in addition to a cooling method in order to operate such a device. The fuel cell is cooled by converting a liquid into a gas. The heat which is to be dissipated is therefore supplied to a liquid which is thus converted into a gas. The liquid is heated to a boiling temperature before entering the fuel cell. The boiling temperature is lower than the operating temperature of the fuel cell. As a result, a homogeneous temperature distribution in the fuel cell is achieved.

(57) Zusammenfassung

Vorrichtung mit einer Brennstoffzelle und Kühlmitteln sowie ein Kühlverfahren zum Betrieb einer solchen Vorrichtung. Die brennstoffzelle wird durch Überführung einer Flüssigkeit in ein Gas gekühlt. Die abzuführende Wärme wird also einer Flüssigkeit zugeführt, die dadurch in ein Gas umgewandelt wird. Die Flüssigkeit ist vor Eintritt in die Brennstoffzelle auf Siedetemperatur erhitzt worden. Die Siedetemperatur ist niedriger als die Betriebstemperatur der Brennstoffzelle. Eine homogene Temperaturverteilung in der Brennstoffzelle wird so erreicht.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No
PCT/DE 98/02839

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 H01M8/04 H01M8/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 041 344 A (KAMOSHITA TOMOYOSHI ET AL) 20 August 1991 see column 5, line 48 - line 52; claim 1 see column 1, line 55 - line 58 see column 2, line 34 - line 64 see column 3, line 15 - line 26 see column 5, line 48 - line 58; figure 8	1
Y	---	2-8
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 295 (E-360), 21 November 1985 & JP 60 136178 A (NIHON NENRIYOU GIJUTSU KAIHATSU KK;OTHERS: 01), 19 July 1985 see abstract	1,5
Y	---	2-8
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 March 1999

Date of mailing of the international search report

08/04/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

D'hondt, J

Intern 1a) Application No
PCT/DE 98/02839

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Pat. Application No
PCT/DE 98/02839

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 054 (E-385), 4 March 1986 & JP 60 208067 A (TOSHIBA KK:OTHERS: 01), 19 October 1985 see abstract</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Interr 1st Application No

PCT/DE 98/02839

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5041344 A	20-08-1991	JP 62082661 A	16-04-1987
		JP 1819367 C	27-01-1994
		JP 5027954 B	22-04-1993
		JP 61147467 A	05-07-1986
WO 9506335 A	02-03-1995	US 5360679 A	01-11-1994
		AU 668488 B	02-05-1996
		AU 7631094 A	21-03-1995
		CA 2146326 A,C	02-03-1995
		EP 0671059 A	13-09-1995
		JP 8502855 T	26-03-1996
EP 0629013 A	14-12-1994	DE 4318818 A	08-12-1994
		DE 59402277 D	07-05-1997
		DE 59402425 D	22-05-1997
		EP 0629014 A	14-12-1994
		JP 2684159 B	03-12-1997
		JP 7014597 A	17-01-1995
		JP 2743147 B	22-04-1998
		JP 7014599 A	17-01-1995
		US 5434016 A	18-07-1995
		US 5432020 A	11-07-1995
		US 5645950 A	08-07-1997
US 4824740 A	25-04-1989	CA 1297310 A	17-03-1992
		DE 3875282 A	19-11-1992
		DK 168679 B	16-05-1994
		EP 0295629 A	21-12-1988
		JP 1014876 A	19-01-1989
		JP 2031611 C	19-03-1996
		JP 7066828 B	19-07-1995
US 5344721 A	06-09-1994	JP 5283091 A	29-10-1993
EP 0519369 A	23-12-1992	JP 5041220 A	19-02-1993
		US 5208115 A	04-05-1993
US 3969145 A	13-07-1976	CA 1065397 A	30-10-1979
		DE 2631132 A	10-02-1977
		FR 2319209 A	18-02-1977
		GB 1555973 A	14-11-1979
		JP 52013638 A	02-02-1977
US 5565279 A	15-10-1996	JP 9283158 A	31-10-1997
DE 1496124 A	02-01-1969	CH 440400 A	
		FR 1412583 A	24-12-1965
		GB 1080958 A	
		SE 331141 B	14-12-1970
		US 3392058 A	09-07-1968

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/DE 98/02839

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 H01M8/04 H01M8/06		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 H01M		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 041 344 A (KAMOSHITA TOMOYOSHI ET AL) 20. August 1991 siehe Spalte 5, Zeile 48 - Zeile 52; Anspruch 1 siehe Spalte 1, Zeile 55 - Zeile 58 siehe Spalte 2, Zeile 34 - Zeile 64 siehe Spalte 3, Zeile 15 - Zeile 26 siehe Spalte 5, Zeile 48 - Zeile 58; Abbildung 8	1
Y	----	2-8
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 295 (E-360), 21. November 1985 & JP 60 136178 A (NIHON NENRIYOU GIJUTSU KAIHATSU KK; OTHERS: 01), 19. Juli 1985 siehe Zusammenfassung	1, 5
Y	----	2-8
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 26. März 1999		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 08/04/1999
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter D'hondt, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 98/02839

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 95 06335 A (BALLARD POWER SYSTEMS ;BUSWELL RICHARD F (US); CLAUSI JOSEPH V (US) 2. März 1995 siehe Seite 19, Zeile 12 - Zeile 16; Abbildungen 1,2 siehe Spalte 24, Zeile 1 - Zeile 32 ---	2,4-8
Y	EP 0 629 013 A (DAIMLER BENZ AG) 14. Dezember 1994 siehe Spalte 3, Zeile 6 - Zeile 25; Abbildung 1 ---	3,4
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 321 (E-367), 17. Dezember 1985 & JP 60 154472 A (TOSHIBA KK), 14. August 1985 siehe Zusammenfassung ---	1
X	US 4 824 740 A (ABRAMS MARTIN L ET AL) 25. April 1989 siehe Spalte 1, Zeile 19 - Zeile 47 ---	1
A	US 5 344 721 A (SONAI ATSUO ET AL) 6. September 1994 siehe Spalte 3, Zeile 36 - Zeile 65 siehe Spalte 6, Zeile 43 - Spalte 7, Zeile 17 ---	1
A	EP 0 519 369 A (OSAKA GAS CO LTD) 23. Dezember 1992 siehe Spalte 5, Zeile 20 - Zeile 32 ---	1
A	US 3 969 145 A (GREVSTAD PAUL E ET AL) 13. Juli 1976 siehe Spalte 2, Zeile 65 - Spalte 3, Zeile 17 ---	1
A	US 5 565 279 A (FREDLEY ROBERT R ET AL) 15. Oktober 1996 siehe Spalte 1, Zeile 50 - Zeile 53 siehe Spalte 2, Zeile 4 - Zeile 10 ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 047 (E-1496), 25. Januar 1994 & JP 05 275101 A (FUJI ELECTRIC CO LTD), 22. Oktober 1993 siehe Zusammenfassung ---	1
A	DE 14 96 124 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 2. Januar 1969 siehe Seite 29, Absatz 2 siehe Seite 30, Absatz 2; Abbildungen 7-9 ---	1
	--- -/--	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 98/02839

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 054 (E-385), 4. März 1986 & JP 60 208067 A (TOSHIBA KK;OTHERS: 01), 19. Oktober 1985 siehe Zusammenfassung -----</p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/DE 98/02839

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5041344 A	20-08-1991	JP 62082661 A	16-04-1987
		JP 1819367 C	27-01-1994
		JP 5027954 B	22-04-1993
		JP 61147467 A	05-07-1986
WO 9506335 A	02-03-1995	US 5360679 A	01-11-1994
		AU 668488 B	02-05-1996
		AU 7631094 A	21-03-1995
		CA 2146326 A,C	02-03-1995
		EP 0671059 A	13-09-1995
		JP 8502855 T	26-03-1996
EP 0629013 A	14-12-1994	DE 4318818 A	08-12-1994
		DE 59402277 D	07-05-1997
		DE 59402425 D	22-05-1997
		EP 0629014 A	14-12-1994
		JP 2684159 B	03-12-1997
		JP 7014597 A	17-01-1995
		JP 2743147 B	22-04-1998
		JP 7014599 A	17-01-1995
		US 5434016 A	18-07-1995
		US 5432020 A	11-07-1995
		US 5645950 A	08-07-1997
US 4824740 A	25-04-1989	CA 1297310 A	17-03-1992
		DE 3875282 A	19-11-1992
		DK 168679 B	16-05-1994
		EP 0295629 A	21-12-1988
		JP 1014876 A	19-01-1989
		JP 2031611 C	19-03-1996
		JP 7066828 B	19-07-1995
US 5344721 A	06-09-1994	JP 5283091 A	29-10-1993
EP 0519369 A	23-12-1992	JP 5041220 A	19-02-1993
		US 5208115 A	04-05-1993
US 3969145 A	13-07-1976	CA 1065397 A	30-10-1979
		DE 2631132 A	10-02-1977
		FR 2319209 A	18-02-1977
		GB 1555973 A	14-11-1979
		JP 52013638 A	02-02-1977
US 5565279 A	15-10-1996	JP 9283158 A	31-10-1997
DE 1496124 A	02-01-1969	CH 440400 A	
		FR 1412583 A	24-12-1965
		GB 1080958 A	
		SE 331141 B	14-12-1970
		US 3392058 A	09-07-1968